

ENTROPIA E SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

FINO AD ORA ABBIAMO PARLATO DI TRASFORMAZIONI REVERSIBILI. IN NATURA QUASI TUTTI I PROCESSI SONO IRREVERSIBILI. ES. GLI ATOMI DI ELIO IN UN PALLONCINO CHE SCOPPIA

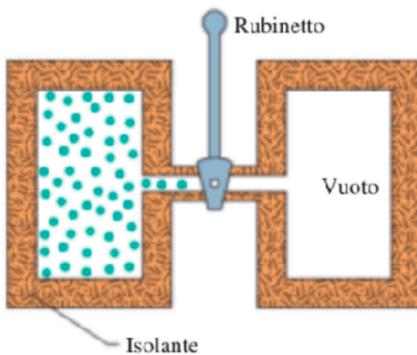
NON TORNANO INDIETRO A RIFORMARE IL PALLONCINO. QUESTO PROCESSO NON VIOLEREbbe LA

CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA POICHÉ L'ENERGIA DELLA STANZA + MOLECOLE (SISTEMA CHIUSO) SAREBBE LA STESSA.

⇒ L'ENERGIA DI UN SISTEMA CHIUSO NON DETERMINA IL VERSO DELLE TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI. IL VERSO È DETERMINATO DA UN'ALTRA VARIABILE DI STATO TERMODINAMICA.

L'ENTROPIA

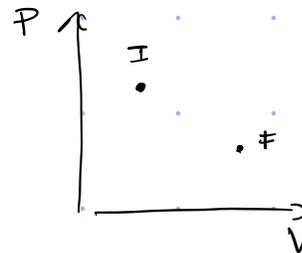
→ L'ENERGIA DI UN SISTEMA CHIUSO SI CONSERVA, L'ENTROPIA NON NECESSARIAMENTE



CONSIDERIAMO IL CASO DELL'ESPANSIONE LIBERA.

APRINDO IL RUBINETTO IL GAS FLUISCE NELLA PARTI

SINISTRA



→ LA PRESSIONE ED IL VOLUME SONO FUNZIONI DI STATO

⇒ NON DIPENDONO DAL PROCESSO MA SOLO DALLO STATO DEL GAS. ANCHE U E T SONO FUNZIONI DI STATO

L'ENTROPIA È UNA FUNZIONE DI STATO ⇒ DIPENDE SOLO DALLO STATO TERMODINAMICO

DEFINIAMO LA VARIAZIONE DI ENTROPIA

$$\Delta S = S_F - S_I = \int_{I}^F \frac{dQ}{T} \rightarrow \Delta S \text{ DIPENDE SIA DALL'ENERGIA TRASFERTA, CHE DALLA TEMPERATURA}$$

UNITA' $\left[\frac{J}{K} \right]$

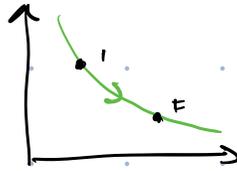
PROBLEMA: COME POSSO USARE QUESTA EQUAZIONE IN CASO DI TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI?

L'ENTROPIA È UNA VARIABILE DI STATO \Rightarrow NON DIPENDE DAL PERCORSO

\Rightarrow IDEA: PER TROVARE ΔS IN UNA TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE SOSTITUIAMO LA TRASFORMAZIONE CON UNA REVERSIBILE CON GLI STESSI STATI INIZIALI E FINALI E CALCOLIAMO ΔS PER QUELLA TRASFORMAZIONE

CONSIDERIAMO IL CASO DELL'ESPANSIONE LIBERA DI PUMA. DURANTE L'ESPANSIONE LIBERA

$$T = T_i = T_f \Rightarrow \text{ISOTERMIA}$$



$$\Rightarrow \Delta S = \int_{I}^F \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} \int_{I}^F dQ = \frac{Q}{T}$$

$= Q$ CALORE TRASFERTO DURANTE IL PROCESSO

DURANTE UN'ESPANSIONE ISOTERMA, BISOGNA FORNIRE CALORE AL SISTEMA

$$PV = nRT = \text{cost} \quad \Delta U = Q - W \quad \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow Q = W \quad W > 0 \text{ POICHÉ SI ESPANDE} \\ \Rightarrow Q > 0$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T} > 0$$

L'ENTROPIA È UNA QUANTITÀ ADDITIVA. SE HO UN SISTEMA COSTITUITO DA PIÙ

PONTI $S_{TOT} = S_1 + S_2 + \dots + S_N$

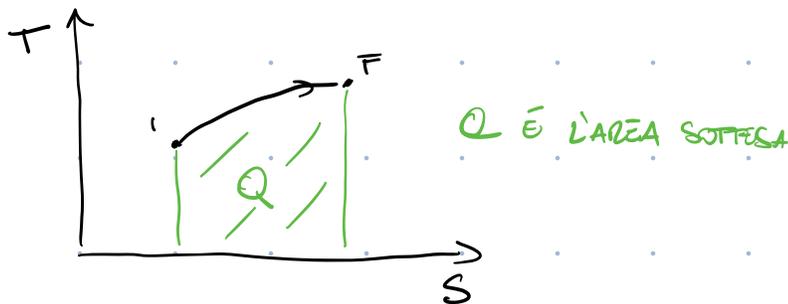
DALLA DEFINIZIONE DI ENTROPIA POSSIAMO CALCOLARE IL CALORE SCAMBIATO LUNGO UNA

TRASFORMAZIONE REVERSIBILE

$$dQ_{REV} = T ds \Rightarrow Q_{REV} = \int_{S_1}^{S_2} T ds$$

COSÌ COME ABBIAMO FATTO PER IL LAVORO $W = \int P dV$ POSSIAMO SCRIVERE

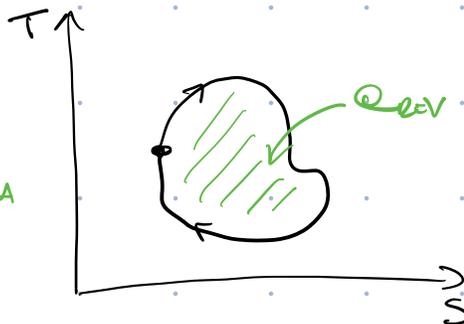
UNA TRASFORMAZIONE IN UN GRAFICO T-S



PER UNA TRASFORMAZIONE ADIABATICA $dQ=0$ E QUINDI $dS=0$

PER UN CICLO REVERSIBILE

$$Q_{REV} = \oint T ds = \text{AREA RACCHIUSA}$$
$$= W \quad \text{POICHÉ } dU=0$$



ENTROPIA IN UN GAS IDEALE

ABBIAMO DETTO CHE L'ENTROPIA È UNA FUNZIONE DI STATO, QUESTO È STATO DIMOSTRATO

DA ESPERIMENTI. POSSIAMO PERÒ DIMOSTRARLO NEL CASO SPECIALE DEL GAS IDEALE.

SUPPONIAMO QUINDI UNA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE \rightarrow FATTA LENTAMENTE PASSANDO

ATTRAVERSO STATI DI EQUILIBRIO

PER IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$dU = dQ - dW = dQ - PdV$$

$$dU = nC_v dT$$

$$\Rightarrow dQ = nC_v dT - PdV$$

$$PV = nRT \\ \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow dQ = nC_v dT - nRT \frac{dV}{V}$$

DIVIDO
PER T \Rightarrow

$$\frac{dQ}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

INTEGRANDO TRA LO STATO INIZIALE E FINALE

$$\int_i^F \frac{dQ}{T} = \int_i^F nC_v \frac{dT}{T} + \int_i^F nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nC_v \ln \frac{T_F}{T_i} + nR \ln \frac{V_F}{V_i}$$

Questa integrazione dipende unicamente dallo stato iniziale e finale \Rightarrow vale per ogni trasformazione reversibile

ΔS dipende solo dallo stato iniziale e finale

ENTROPIA E TRASFORMAZIONI NOTEVOLI

ISOTERMA REVERSIBILE

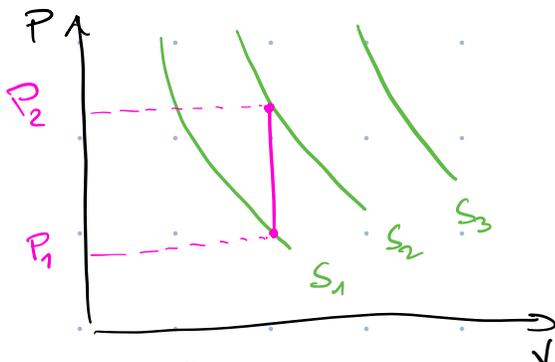
$$\Delta S = \int_i^F \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^F dQ = \frac{\Delta Q}{T}$$

ADIABATICA REVERSIBILE

$$\Delta S = \int_i^F \frac{dQ}{T} \quad \text{MA} \quad \Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

TRASFORMAZIONE ISOENTROPICA

LE TRASFORMAZIONI ADIABATICHE PER UN GAS IDEALE SONO $PV^\gamma = \text{cost}$



OGNI LINEA RAPPRESENTA UNA TRASFORMAZIONE ADIABATICA
 \Rightarrow ISENTROPICA $S_1 < S_2 < S_3$

TRASFORMAZIONE ISOCORA $\Delta S_{12} = S_2 - S_1$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = nC_v \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

\uparrow $DU = Q - W$
 \uparrow $DU = nC_v dT$

$$PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$$

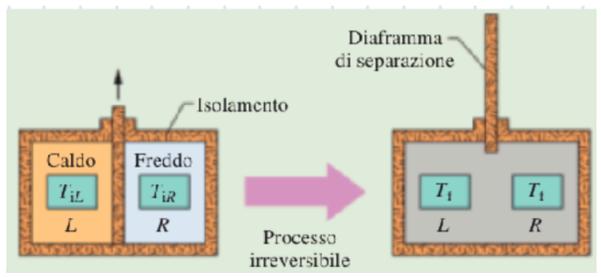
$$dPV = nRdT \Rightarrow dT = \frac{V}{nR} dP$$

$$nC_v \int_1^2 \frac{dP}{P} = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

TRASFORMAZIONE CICLICA $\Delta S = 0$ POICHÉ LO STATO INIZIALE È UGUALE A QUELLO FINALE

Esercizio

Due blocchi identici di massa $m = 1.5 \text{ Kg}$,
 il blocco di sinistra è tenuto a temperatura
 $T_{iL} = 60^\circ\text{C}$ e quello di destra a $T_{iR} = 20^\circ\text{C}$

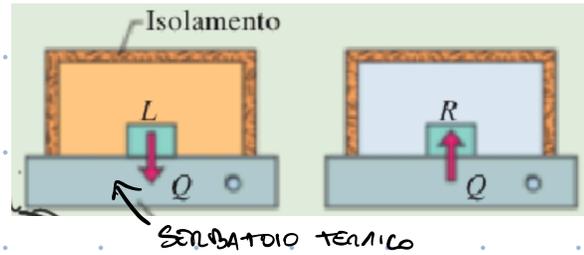


quando solleviamo la barriera isolante, i due blocchi raggiungono l'equilibrio a

$T_f = 40^\circ\text{C}$, $\Delta S = ?$, $C_s = 386 \frac{\text{J}}{\text{Kg}\cdot\text{K}}$

\uparrow
 CAPACITÀ SPECIFICA

- DOBBIAMO TROVARE UNA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE CONVENIENTE.



I due blocchi possono essere posti su un serbatoio termico

LA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE È COMPOSTA

DA DUE PASSAGGI

① TOLGO CALORE AL BLOCCO DI SINISTRA

② CEDO CALORE " " " DESTRA

④ DIMINUIAMO LENTA MENTE LA TEMPERATURA A SINISTRA DA 60°C A 40°C

$$\Delta Q = m c_s \Delta T \Rightarrow dQ = m c_s dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_L = \int_1^F \frac{dQ}{T} = \int_{T_{1,L}}^{T_F} m c_s \frac{dT}{T} = m c_s \ln \frac{T_F}{T_{1,L}}$$

ΔS A SINISTRA

$$\Rightarrow \Delta S_L = -35,86 \text{ J/K}$$

⑤ SCALDIAMO IL BLOCCO A DESTRA

$$\Rightarrow \Delta S_R = \int_1^F \frac{dQ}{T} = \int_{T_{1,R}}^{T_F} m c_s \frac{dT}{T} = m c_s \ln \frac{T_F}{T_{1,R}} = 38,23 \text{ J/K}$$

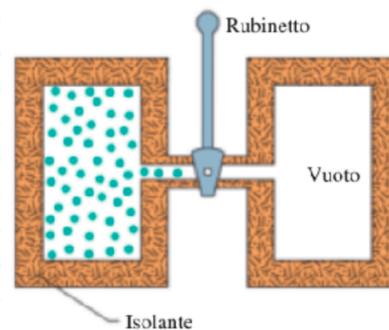
L'ENTROPIA DEL SISTEMA $R+L \Rightarrow \Delta S = \Delta S_L + \Delta S_R = 2,4 \text{ J/K}$ DEVE ESSERE POSITIVO!!

ESERCIZIO: ESPANSIONE LIBERA

$n = 1,0 \text{ mol}$ DI N_2 CONFINATA COSÌ IN FIGURA

AD UN CERTO PUNTO SI APRE IL RUBINETTO E $V_F = 2V_i$

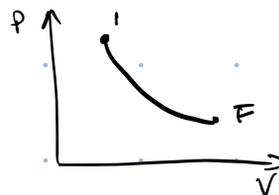
$$\Delta S = ?$$



• IN UNA ESPANSIONE LIBERA $T_F = T_i = T \Rightarrow$ UNA TRASFORMAZIONE ISOTERMA, REVERSIBILE

POSS. RAPPRESENTARE LA TRASFORMAZIONE

$$\Rightarrow PV = nRT = \text{cost}$$



$$\Delta U = Q - W \quad \text{MA} \quad \Delta U = 0 \quad \text{POICHÉ} \quad \Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T$$

$$\Rightarrow Q = W \Rightarrow dQ = dW = PdV = \frac{nRTdV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^F \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_F} \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_F}{V_1}$$

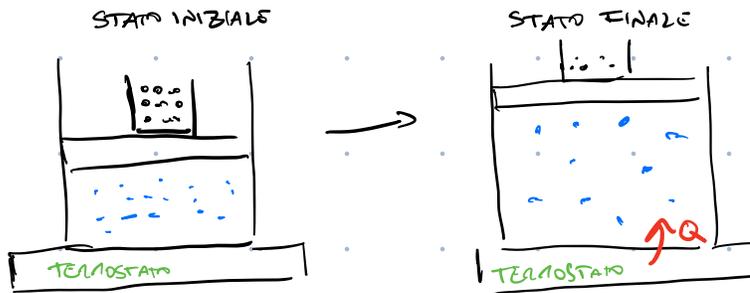
$PV = nRT$
 $\Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$$V_F = 2V_1 \Rightarrow \Delta S = nR \ln 2 = 5,76 \frac{J}{K} > 0$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMO DINAMICA.

PRENDIAMO LA TRASFORMAZIONE ISOTERMA REVERSIBILE CHE ABBIAMO CONSIDERATO

SOPRA.



IN QUESTO PASSAGGIO ABBIAMO RITOSSO PALLINI DI PIOMBO
 \Rightarrow RIDOTTO LA PRESSIONE E AUMENTANDO IL VOLUME

PER MANTENERE T COSTANTE ABBIAMO FORNITO CALORE $Q > 0$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} > 0$$

PROBLEMA: LA TRASFORMAZIONE È REVERSIBILE \Rightarrow POTREI AGGIUNGERE DI NUOVO

I PALLINI, TOLLERE CALORE E TORNARE ALLO STATO INIZIALE $\Rightarrow \Delta S < 0$

MA QUESTO NON HA FISICAMENTE SENSO! QUINDI?

QUANDO ABBIAMO INTRODOTTI L'ENTROPIA ABBIAMO PARLATO DI SISTEMI CHIUSI. MA IL

BIDONE DI GAS NON È UN SISTEMA CHIUSO POICHÉ È A CONTATTO CON IL TERMOSTATO!

\Rightarrow IL SISTEMA CHIUSO È FORMATO DAL TERMOSTATO + BIDONE

$$\text{NELLA TRASFORMAZIONE DI SOPRA } \Delta S_{\text{GAS}} = \frac{Q}{T} \text{ E } \Delta S_{\text{TERMOSTATO}} = -\frac{Q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{TOT} = 0$$

LO STESSO È VALIDO SE ANDASSI AL CONTRARIO $\Delta S_{GAS} = -\frac{Q}{T}$ e $\Delta S_{TERMOSTATO} = \frac{Q}{T}$

\Rightarrow IN UN SISTEMA CHIUSO, UNA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE HA $\Delta S = 0$

PER UNA TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE IN UN SISTEMA CHIUSO $\Delta S > 0$

\Rightarrow SEBBENSÌ L'ENTROPIA POSSA DIMINUIRE IN UNA PARTE DI UN SISTEMA CHIUSO CI SARÀ UN'ALTRA PARTE CHE AVRÀ UN AUMENTO UGUALE O MAGGIORE DI ENTROPIA

$\Rightarrow \Delta S \geq 0$ SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

N.B. SI APPLICA A SISTEMI CHIUSI \rightarrow SE TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE $\Delta S > 0$

ALTRIMENTI $\Delta S = 0$ IN NATURA QASI TUTTI I PROCESSI SONO IRREVERSIBILI

A CAUSA DI ATTRITO, TURBOLENZA ECC... $\Rightarrow \Delta S > 0$

ENTROPIA E MECCANICA

IMMAGINIAMO DI TENDERE UN ELASTICO. MENTRE LO FACCIAMO L'ELASTICO OPpone RESISTENZA



PER UN ALLUNGAMENTO dx IL LAVORO COMPILTO DALLA FORZA ELASTICA È $dW = -F_{el} dx$

PER IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$dU = dQ - dW = T ds + F_{el} dx$$

$dU \approx 0$ SE NON LO TENDIAMO TROPPO

$$\Rightarrow F_{el} = -T \left(\frac{ds}{dx} \right) \rightarrow \frac{ds}{dx} < 0$$

POICHÈ QUANDO TENDO L'ELASTICO ALLUNGO I POLIMERI E LI ALLINEO \Rightarrow L'ENTROPIA DIMINUISCE

$\Rightarrow F_{el} > 0$ LA FORZA ORIGINA DALLA TENDENZA DEI POLIMERI A TORNARE AD ENTROPIA MAGGIORE.

ESERCIZIO: VARIAZIONE DI ENTROPIA IN CAMBIAMENTI DI FASE

BLOCCO DI GHIACCIO A $T_1 = 0^\circ\text{C}$ A CONTATTO, IN AMBIENTE TERMICAMENTE ISOLATO, CON UN BLOCCO DI RAME A $T_2 = 100^\circ\text{C}$. ALL'EQUILIBRIO SI È SCELTA UNA PORTIONE

m_x DEL BLOCCO. CALCOLA m_x E ΔS . NOTO $C = 6000 \text{ J/K}$

$$E L = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/Kg}$$

↑
CAPACITÀ
TERMICA RAME

→ NON TUTTO IL GHIACCIO FONDE ⇒ $T_{\text{EQ}} = 0^\circ\text{C}$

$$Q_A = m_x L = C_s m_{\text{Cu}} (T_2 - T_{\text{EQ}}) = Q_{\text{Cu}}$$

↑ CALORE ASSorbito DAL GHIACCIO. C = CAPACITÀ TERMICA RAME ↑ CALORE CEDUTO DAL RAME

$$\Rightarrow m_x = \frac{C}{L} (T_2 - T_{\text{EQ}}) = 1.80 \text{ Kg}$$

$$\Delta S_{\text{ice}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_A}{T_1} = \frac{m_x L}{T_1} = 2187 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$T_1 = 273 \text{ K}$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = \int \frac{dQ}{T} = C \int_{T_2}^{T_{\text{EQ}}} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_{\text{EQ}}}{T_2} = -1872 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

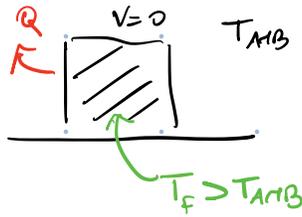
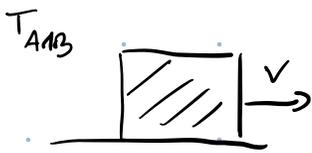
↑ $Q = CT$
⇒ $dQ = C dT$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_{\text{ice}} + \Delta S_{\text{Cu}} = 325 \frac{\text{J}}{\text{K}} > 0$$

DISCALDA MENTO PER ATTRITO

IL LAVORO SVOLTO DALLE FORZE D'ATTRITO È UGUALE ED OPPOSTO ALLA VARIAZIONE

DI ENERGIA INTERNA DEL BLOCCO



$$\Rightarrow U_F > U_i$$

$$W = -\Delta U$$

↑
LAVORO
FORZE D'ATTRITO

INIZIALMENTE
IL CORPO HA UNA
TEMPERATURA UGUALE
A T_{amb}

UNA VOLTA FERMO IL CORPO DISPENDE L'ENERGIA SOTTO FORMA DI CALORE PER TORNARE
ALL'EQUILIBRIO TERMICO CON T_{amb} . \Rightarrow TRASFORMAZIONE CICLICA

① AUMENTA T $\Rightarrow \Delta S_{SISTEMA}^{(1)} = \int_1^F m c \frac{dT}{T} = m c \ln \frac{T_F}{T_1 - T_{amb}}$

② IL BLOCCO SI RAFFREDDA $\Delta S_{SISTEMA}^{(2)} = -\Delta S_{SISTEMA}^{(1)}$

$\Rightarrow \Delta S_{SISTEMA} = 0 \leftarrow$ TRASFORMAZIONE CICLICA

L'AMBIENTE INVECE RICEVE SOLO IL CALORE RILASCIATO DAL CORPO NELLO STEP 2,

$$\Rightarrow \Delta S_U = \Delta S_{AMB} + \Delta S_{SISTEMA} = -\frac{Q}{T_{amb}} = -\frac{W}{T_{amb}} > 0$$

↑
ENTROPIA UNIVERSO
AMBIENTE + SISTEMA

↑
CALORE RILASCIATO AL PUNTO 2